

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

**АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ**  
**ANALYTICAL CHEMISTRY**

УДК 542.61

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165>

Поступила в редакцию 11.02.2020

Received 11.02.2020

**О. Н. Михнюк<sup>1</sup>, С. М. Лещев<sup>2</sup>, П. А. Касьянчик<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров  
таможенных органов Республики Беларусь, Минск, Беларусь*<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь***КОНСТАНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ГРУППОВЫЕ ИНКРЕМЕНТЫ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ  
ВОДНЫЙ СОЛЕВОЙ РАСТВОР–ГЕКСАН**

**Аннотация.** В экстракционных системах гексан–водные растворы карбоната калия, сульфата аммония и хлорида натрия изучено распределение ряда органических соединений (бензиловый спирт, тетрагидрофуран, фенол, анилин, пиридин, пиридазин, пиримидин, *n*-бутиламин, диэтиламин, триэтиламин, бензиламин). Показано, что хлорид натрия, наиболее часто применяемый в качестве высаливателя, заметно уступает по высаливающей способности карбонату калия, гидрофосфату калия и сульфату аммония, поскольку содержит в своем составе однозарядные ионы со сравнительно невысокой плотностью заряда. С применением метода групповых инкрементов на примере алифатических спиртов проведена оценка высаливающей способности ряда минеральных солей с однозарядными ионами. По величине этой способности изученные соли располагаются в следующем ряду:  $\text{NaNO}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl} \sim \text{NaBr} > \text{NaClO}_4 > \text{KJ} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NH}_4\text{SCN}$ . При этом высаливающее действие последних четырех солей из указанного ряда невелико. На основании использования метода групповых инкрементов подтверждена природа эффекта высаливания, заключающаяся в первую очередь в усилении структуры солевого раствора и росте величины инкремента метиленовой группы ( $\text{I}_{\text{CH}_2}$ ) с увеличением концентрации соли.

**Ключевые слова:** высаливание, газовая хроматография/масс-спектрометрия, инкремент метиленовой группы, инкремент функциональной группы, структура раствора

**Для цитирования.** Михнюк, О. Н. Константы распределения и групповые инкременты органических веществ в экстракционных системах водный солевой раствор–гексан / О. Н. Михнюк, С. М. Лещев, П. А. Касьянчик // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 158–165. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165>

**O. N. Mikhniuk<sup>1</sup>, S. M. Leshchev<sup>2</sup>, P. A. Kasyanchik<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*State Institute of Advanced Training and Retraining of Customs Authorities of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus*<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Belarus***DISTRIBUTION CONSTANTS AND GROUP INCREMENTS OF ORGANIC SUBSTANCES  
IN THE EXTRACTION SYSTEMS OF WATER SALINE–HEXANE**

**Abstract.** In the extraction systems of hexane–aqueous solutions of potassium carbonate, ammonium sulfate and sodium chloride, the distribution of a number of organic compounds (benzyl alcohol, tetrahydrofuran, phenol, aniline, pyridine, pyridazine, pyrimidine, *n*-butylamine, diethylamine, triethylamine, benzylamine) was studied. It was shown that sodium chloride, the most frequently used as a salting out agent, is noticeably inferior in salting ability to potassium carbonate, dipotassium phosphate and ammonium sulfate, since it contains singly charged ions with a relatively low charge density. Using the method of group increments on the example of aliphatic alcohols, the salting out ability of a number of mineral salts with singly charged ions was evaluated. By the value of this ability, the salts studied are arranged in the following order:  $\text{NaNO}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl} \sim \text{NaBr} > \text{NaClO}_4 > \text{KJ} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NH}_4\text{SCN}$ . At the same time, the salting out effect of the last four salts from the above series is small. Based on the usage of the group increment method, the nature of the salting out effect

is additionally confirmed, which consists, first of all, in strengthening the structure of the saline solution and increasing the increment of the methylene group ( $I_{CH_2}$ ) with increasing the salt concentration.

**Keywords:** salting out, gas chromatography/mass spectrometry, methylene group increment, functional group increment, solution structure

**For citation.** Mikhniuk O. N., Leshchev S. M., Kasyanchik P. A. Distribution constants and group increments of organic substances in the extraction systems of water saline–hexane. *Vestsi Natsyional'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 158–165 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-158-165>

**Введение.** Использование эффекта высаливания в экстракции различных органических веществ из водных растворов достаточно хорошо изучено [1–3]. При этом для выяснения природы эффекта высаливания и обобщения полученных данных успешно применен метод групповых инкрементов. Для наиболее эффективных высаливателей (сульфат аммония, гидрофосфат калия, карбонат калия) исследованы только кислородсодержащие органические вещества [3, 4], поэтому имеется необходимость расширить банк данных по высаливанию этими солями других классов органических соединений. Однако в рамках инкрементного метода неизученными остается множество классов органических соединений и минеральных солей, в том числе нет достаточного количества систематизированных данных о высаливающей способности хлорида натрия, наиболее часто используемого в качестве высаливателя [1, 5]. Очевидно, что эта широко применяемая на практике соль может быть использована в качестве реперного вещества при сравнении высаливающей способности различных минеральных солей.

Цель настоящего исследования – сравнить высаливающую способность различных минеральных солей по отношению к ряду органических неэлектролитов из водных растворов, применив при этом метод групповых инкрементов. Это позволит как дополнить банк данных по экстракции в «солевых» системах, так и выяснить влияние природы и концентрации соли на величины инкрементов метиленовой ( $I_{CH_2}$ ) и функциональных групп органических веществ. В свою очередь это даст возможность осуществлять как прогнозирование экстракционных процессов в солевых системах, так и целенаправленный выбор соли и ее концентрации для решения тех или иных прикладных задач.

**Экспериментальная часть.** Для эксперимента использовали следующие вещества: этанол, пропанол, бутанол, пентанол – для ВЭЖХ; н-гексан, тетрагидрофуран, пиридин, хлорид натрия, хлорид калия, йодид калия, бромид натрия, перхлорат натрия, нитрит натрия, нитрат аммония – х.ч.; анилин, бензиловый спирт, роданид аммония, сульфат аммония, гидрофосфат калия, карбонат калия – ч.д.а.; фенол, пиридазин – 99,0 %, Sigma Aldrich, пиримидин – 98,0 %, Sigma Aldrich, диэтиламин – 99,5 %, Acros Organics, бутиламин, триэтиламин, бензиламин – 99,0 %, Acros Organics.

Константы распределения ( $P$ ) рассчитывали по убыли компонента в органической фазе. Готовили разбавленный раствор анализируемого вещества в органической фазе и хроматографическим методом проводили анализ полученного исходного раствора (находили площадь пика вещества  $S_{исх}$ ).

Определение концентраций веществ в экстрактах и равновесной органической фазе после экстракции проводили методом газовой хроматографии с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и устройством автоматического ввода жидких проб (Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu Corporation, Япония). Использовали хроматографическую капиллярную колонку длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм, покрытую слоем (5 %-фенил)-диметилполисилоксана толщиной 0,25 мкм: HP-5MS Ultra Inert. Температурная программа: 100 °C – 2 мин, нагрев 20 °/мин до 300 °C, изотерма 28 мин, линейная скорость газа-носителя (гелий) – 37,2 см/с, объем пробы – 1 мкл, деление потока – 1:40, температура инжектора – 280 °C, температура интерфейса – 280 °C. Режим масс-детектора – TIC, диапазон масс – 33–550 а.е.м.

Экстракцию проводили в стеклянных пробирках до установления равновесия путем встряхивания в течение 10 мин на лабораторном шейкере. Соотношение объемов водной и органической фаз подбирали таким образом, чтобы из органической фазы уходило не менее 30 %, т. е. соотношение варьировали от 10:1 до 1:50. Распределение проводили при температуре  $20 \pm 1$  °C.

Затем проводили анализ гексановой фазы после экстракции (находили площадь пика вещества  $S_{после}$ ). Константу распределения ( $P$ ) рассчитывали по уравнению:

$$P = \frac{S_{\text{(после)}}}{S_{\text{(исх)}} - S_{\text{(после)}}} \cdot \frac{V_{\text{(H}_2\text{O)}}}{V_{\text{(орг)}}}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{(H}_2\text{O)}}$  и  $V_{\text{(орг)}}$  – объемы водной и гексановой фаз при экстракции соответственно.

При очень высоких константах распределения (100 и выше) солевая фаза насыщалась гексановым раствором вещества, после чего реэкстрагировалась равным объемом гексана. В этом случае константу распределения рассчитывали по уравнению:

$$P = \frac{S_{\text{(исх)}} - S_{\text{(реэкстр)}}}{S_{\text{(реэкстр)}}}, \quad (2)$$

где  $S_{\text{реэкстр}}$  – концентрация вещества в гексановом реэкстракте.

Погрешность в величинах констант распределения по данным трех параллельных измерений не превышала 20 % ( $\Delta \lg P = \pm 0,1$ ). При определении констант распределения спиртов необходимо, чтобы равновесная концентрация спирта после экстракции в углеводороде не превышала значение в 0,01 М, так как спирты имеют склонность к ассоциации в углеводородах, в результате чего вместо константы распределения будут получаться значения коэффициента распределения ( $D$ ) ( $P$  в отличие от  $D$  независимая от концентрации величина).

Инкременты метиленовой группы были рассчитаны из полученных  $\lg P$  этанола, пропанола, бутанола и н-пентанола с использованием метода наименьших квадратов [6] по уравнению:

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{\lg P_{n+m} - \lg P_n}{m}, \quad (3)$$

где и  $\lg P_{n+m}$  и  $\lg P_n$  – логарифмы констант распределения спиртов, отличающихся от  $m$  метиленовых групп. Ранее установлено, что  $I_{\text{CH}_3} = 1,5 I_{\text{CH}_2}$  [7], тогда  $I_{\text{H}} = 0,5 I_{\text{CH}_2}$ .

Инкременты гидроксильной группы и функциональных групп органических неэлектролитов рассчитывали по уравнениям:

$$I_{\text{ОН (al)}} = \lg P_{\text{эт}} - 2,5 I_{\text{CH}_2}, \quad (4)$$

$$I_{\text{Ph}} = \lg P_{\text{бенз.сп}} - I_{\text{CH}_2} - I_{\text{ОН}}, \quad (5)$$

$$I_{\text{ОН (ar)}} = \lg P_{\text{фенол}} - I_{\text{Ph}}, \quad (6)$$

$$I_{\text{О-}} = \lg P_{\text{тгф}} - 4 I_{\text{CH}_2}, \quad (7)$$

$$I_{\text{пиридин}} = \lg P_{\text{пиридин}} - I_{\text{H}}, \quad (8)$$

$$I_{\text{пиридазин}} = \lg P_{\text{пиридазин}} - I_{\text{H}}, \quad (9)$$

$$I_{\text{пиримидин}} = \lg P_{\text{пиримидин}} - I_{\text{H}}, \quad (10)$$

$$I_{\text{NH}_2 \text{ (al)}} = \lg P_{\text{бутиламин}} - 3 I_{\text{CH}_2} - I_{\text{CH}_3}, \quad (11)$$

$$I_{\text{NH}_2 \text{ (ar)}} = \lg P_{\text{анилин}} - I_{\text{Ph}}, \quad (12)$$

$$I_{\text{NH}} = \lg P_{\text{диэтиламин}} - 2 I_{\text{CH}_2} - 2 I_{\text{CH}_3}, \quad (13)$$

$$I_{\text{Nтрет}} = \lg P_{\text{триэтиламин}} - 3 I_{\text{CH}_2} - 3 I_{\text{CH}_3}, \quad (14)$$

где  $\lg P_{\text{эт}}$ ,  $\lg P_{\text{бенз.сп.}}$ ,  $\lg P_{\text{тгф}}$ ,  $\lg P_{\text{пиридин}}$ ,  $\lg P_{\text{пиридазин}}$ ,  $\lg P_{\text{фенол}}$ ,  $\lg P_{\text{пиримидин}}$ ,  $\lg P_{\text{анилин}}$ ,  $\lg P_{\text{диэтиламин}}$ ,  $\lg P_{\text{триэтиламин}}$ ,  $\lg P_{\text{бутиламин}}$  – логарифмы констант распределения (между гексаном и водно-солевым раствором) этанола, бензилового спирта, тетрагидрофурана, пиридина, пиридазина, фенола, пиримидина, анилина, диэтиламина, триэтиламина, бутиламина соответственно.

Погрешности в величине  $I_{\text{CH}_2}$  не превышали  $\pm 0,04$ , а в величинах инкрементов функциональных групп не превышали  $\pm 0,2$ . Для хлорида натрия, хлорида калия, йодида калия, бромиды натрия, перхлората натрия, нитрита натрия, нитрата аммония и роданида аммония методом наименьших квадратов были рассчитаны константы Сеченова для метиленовой группы [8, 9] по уравнению:

$$I_{\text{CH}_2} = 0,61 + K_{\text{сеч}} C_{\text{соли}}, \quad (15)$$

где 0,61 – величина  $I_{\text{CH}_2}$  в системе гексан–вода;  $K_{\text{сеч}}$  – константа высаливания (Сеченова);  $C_{\text{соли}}$  – концентрация соли в водном растворе, моль/л. Данные по экстракции веществ в системе гексан–вода были взяты из источников [3, 4].

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим системы гексан–водные растворы карбоната калия, сульфата аммония и хлорида натрия (табл. 1 и 2). Как следует из табл. 1, значения констант распределения изученных веществ быстро увеличиваются с ростом концентрации карбоната калия и сульфата аммония (увеличение  $\lg P$  составляет 1,5–2 единицы). Для хлорида натрия этот рост более медленный и составляет 0,5–0,8 единиц. Скорость роста во всех солевых системах является функцией массы углеводородного радикала. Однако скорость этого роста для различных солей разная, т. е.  $I_{\text{CH}_2}$  сильно зависит от природы соли.

Указанные результаты находятся в согласии с данными, полученными ранее [3, 4], для сульфата аммония, карбоната калия и гидрофосфата калия. Однако высаливающее действие хлорида натрия выражено гораздо слабее, чем для указанных солей. Основная причина этого заключается в том, что двухзарядные анионы гораздо лучше «сшивают» структуру воды [9, 10].

Анализ инкрементов функциональных групп (табл. 2) для этих систем показывает, что природа эффекта высаливания аналогична, описанной в работах [3, 4] для исследованных соединений. В частности, инкременты фенильной и метиленовой групп, а также функциональных групп, имеющих в своем составе неполярные углеводородные фрагменты (азотсодержащие гетероциклы), увеличиваются с ростом концентрации соли, в то время как инкременты функциональных групп, не содержащие в своем составе неполярных углеводородных участков (гидроксильная и эфирная группы),

Таблица 1. Значения логарифмов констант распределения ( $\lg P$ ) для систем гексан–водные растворы хлорида натрия, карбоната калия и сульфата аммония

Table 1. The values of the logarithms of the distribution constants ( $\lg P$ ) for the systems of hexane–aqueous solutions of sodium chloride, potassium carbonate and ammonium sulfate

С. М	$\lg P$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NaCl											
1,0	–0,61	0,12	–0,64	0,19	–0,21	–2,72	–1,41	–0,11	–0,28	1,37	–0,09
3,0	–0,18	0,37	–0,28	0,49	0,10	–2,40	–1,26	0,28	0,14	1,94	0,23
5,0	0,16	0,70	–0,06	0,82	0,46	–2,02	–1,10	0,58	0,53	2,41	0,48
$\text{K}_2\text{CO}_3$											
1,0	–0,33	0,56	–	0,05	0,04	–2,37	–1,11	0,52	0,39	2,23	0,43
3,0	0,73	1,67	–	1,02	1,15	–1,30	–0,14	1,81	1,86	4,39	1,51
5,0	1,80	2,81	–	2,47	2,01	–0,23	0,90	3,20	3,41	–	2,67
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$											
2,0	–0,20	0,76	–0,05	0,29	0,08	–	–	–	–	–	–
3,0	0,23	1,06	0,24	0,91	0,33	–	–	–	–	–	–
4,0	0,72	1,45	0,59	1,66	0,72	–	–	–	–	–	–

Обозначения: 1 – бензиловый спирт, 2 – тетрагидрофуран, 3 – фенол, 4 – анилин, 5 – пиридин, 6 – пиридазин, 7 – пиримидин, 8 – бутиламин, 9 – диэтиламин, 10 – триэтиламин, 11 – бензиламин.

Notations: 1 – benzyl alcohol, 2 – tetrahydrofuran, 3 – phenol, 4 – aniline, 5 – pyridine, 6 – pyridazine, 7 – pyrimidine, 8 – butylamine, 9 – diethylamine, 10 – triethylamine, 11 – benzylamine.

Таблица 2. Значения инкрементов метиленовой, гидроксильной и функциональных групп для систем гексан–водные растворы хлорида натрия, карбоната калия и сульфата аммония

Table 2. The values of the increments of methylene, hydroxyl and functional groups for systems of hexane–aqueous solutions of sodium chloride, potassium carbonate and ammonium sulfate

С. М	I											
	-CH <sub>2</sub> -	Ph-	-OH (al)	-OH (ar)	-O-	Пиридин	Пиридазин	Пиримидин	-NH <sub>2</sub> (ar)	-NH <sub>2</sub> (al)	-NH-	-N (трет)
0	0,61*	2,0*	-3,6*	-3,0*	-2,4*	-0,7*	-3,1	-1,8*	-2,3*	-3,2	-3,7	-3,7
NaCl												
1,0	0,67	2,3	-3,6	-2,9	-2,6	-0,6	-3,1	-1,8	-2,1	-3,1	-3,6	-3,7
3,0	0,76	2,6	-3,5	-2,9	-2,6	-0,3	-2,8	-1,6	-2,1	-3,1	-3,6	-3,7
5,0	0,80	2,8	-3,4	-2,8	-2,5	0,1	-2,4	-1,5	-1,9	-3,0	-3,5	-3,6
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>												
1,0	0,78**	2,7	-3,8	–	-2,6	-0,4	-2,8	-1,5	–	-3,0	-3,5	-3,6
3,0	1,07**	3,4	-3,7	–	-2,6	0,6	-1,8	-0,7	–	-3,0	-3,5	-3,6
5,0	1,35**	4,1	-3,7	–	-2,6	1,3	-0,9	0,2	–	-2,9	-3,4	–
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>												
2,0	0,78	2,5	-3,5	-2,6	-2,4	-0,3	–	–	–	–	–	–
3,0	0,86	2,8	-3,4	-2,6	-2,3	-0,1	–	–	–	–	–	–
4,0	0,93	3,2	-3,4	-2,6	-2,2	0,3	–	–	–	–	–	–

Примечание. \* Из работы [3]. \*\* Из работы [4].

сравнительно мало меняются с ростом концентрации соли. Обращает на себя внимание и то, что скорость роста  $I_{\text{CH}_2}$  для хлорида натрия весьма невелика по сравнению с исследованными солями, содержащими двухзарядные ионы. В целом рост  $I_{\text{CH}_2}$  при изменении концентрации NaCl от 0 до насыщения составляет 0,19 единиц. Это объясняется тем, что ион хлора однозарядный и отрицательно гидратирован [11], а ион натрия в этом случае вносит существенный вклад в «структурирование» солевого раствора.

Представляет интерес сравнить высаливающее действие по отношению к CH<sub>2</sub>-группе солей с однозарядными ионами. Поскольку эти соли содержат в своем большинстве ионы с меньшей плотностью заряда, чем у хлорида натрия и не представляют значительного практического интереса, то их высаливающее действие будет выражено в меньшей степени. Поэтому изучение этого явления проводилось на примере алифатических спиртов (табл. 3). Можно предположить, что большинство указанных солей могут «разрыхлять» структуру воду, поскольку содержат ионы большого размера.

Таблица 3. Значения логарифмов констант распределения ( $\lg P$ ) и инкрементов метиленовой ( $I_{\text{CH}_2}$ ) и гидроксильной групп ( $I_{\text{OH}}$ ) для алифатических спиртов в системе гексан–водные растворы солейTable 3. The values of the logarithms of the distribution constants ( $\lg P$ ) and increments of methylene ( $I_{\text{CH}_2}$ ) and hydroxyl groups ( $I_{\text{OH}}$ ) for aliphatic alcohols in the hexane–aqueous salt solution systems

Соль	С <sub>(соли)</sub> ·М	$\lg P$				$I_{\text{CH}_2}$	$I_{\text{OH}}$	$K_{\text{сеч}}$
		этанол	пропанол	бутанол	пентанол			
NaNO <sub>2</sub>	2,0	-2,01	-1,11	-0,38	0,28	0,76	-3,85	0,040
	5,0	-1,77	-0,76	0,08	0,80	0,86	-3,84	
	8,0	-1,51	-0,47	0,39	1,35	0,94	-3,83	
NaCl	1,0	-1,89	-1,27	-0,44	0,09	0,67	-3,57	0,038
	3,0	-1,69	-0,91	-0,02	0,54	0,76	-3,54	
	5,0	-1,45	-0,65	0,38	0,89	0,80	-3,41	
KCl	1,0	-1,94	-1,29	-0,57	0,12	0,67	-3,61	0,037
	3,0	-1,78	-1,01	-0,20	0,52	0,74	-3,57	
	4,0	-1,72	-0,84	-0,02	0,73	0,76	-3,45	

Окончание табл. 3

Соль	$C_{\text{(соли)}} \text{ М}$	$\lg P$				$I_{\text{CH}_2}$	$I_{\text{OH}}$	$K_{\text{сеч}}$
		этанол	пропанол	бутанол	пентанол			
NaBr	1,0	–1,87	–1,33	–0,58	0,13	0,67	–3,61	0,037
	3,0	–1,68	–1,05	–0,31	0,47	0,72	–3,51	
	5,0	–1,40	–0,65	0,13	1,02	0,81	–3,45	
NaClO <sub>4</sub>	2,0	–1,84	–1,10	–0,35	0,10	0,66	–3,42	0,024
	5,0	–1,56	–0,79	0,04	0,56	0,72	–3,31	
	8,0	–1,29	–0,43	0,56	1,08	0,81	–3,25	
KJ	1,0	–1,87	–1,34	–0,57	0,08	0,66	–3,57	0,018
	3,0	–1,73	–1,12	–0,36	0,27	0,67	–3,44	
	5,0	–1,52	–0,89	–0,09	0,59	0,71	–3,32	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,0	–1,82	–1,17	–0,47	0,23	0,69	–3,55	0,013
	6,0	–1,59	–0,96	–0,25	0,36	0,71	–3,46	
	9,0	–1,41	–0,77	–0,07	0,45	0,73	–3,36	
NH <sub>4</sub> SCN	5,7	–2,06	–1,48	–0,88	0,06	0,70	–3,88	0,009
	9,5	–1,92	–1,34	–0,61	0,21	0,71	–3,76	
	15,8	–1,75	–1,15	–0,16	0,43	0,75	–3,65	

Как следует из табл. 3, с увеличением концентрации соли в растворе наблюдается рост  $I_{\text{CH}_2}$ , однако скорость этого роста, характеризуемая константой Сеченова ( $K_{\text{сеч}}$ ), существенно зависит от природы соли. Очевидно, что наличие эффекта сильного электростатического взаимодействия между ионами превалирует над эффектом разрушения структуры воды, что ведет к малому росту  $I_{\text{CH}_2}$ . Видно, что инкремент гидроксильной группы ( $I_{\text{OH}}$ ) практически не зависит от концентрации высаливающего агента. Это объясняется конкуренцией аниона-высаливателя и воды за взаимодействие с протоном гидроксильной группы спирта.

Среди однозарядных ионов имеется эффект монотонного и незначительного падения величины  $I_{\text{CH}_2}$  с увеличением размера аниона. Любопытно, что для 9 М нитрата аммония рост величины  $I_{\text{CH}_2}$  составляет всего 0,1 единицы, хотя указанный раствор близок к расплавам соли. Насыщенный раствор роданида аммония представляет собой фактически расплав соли, так как объемная доля воды в нем составляет всего около 10 %. Очевидно, что даже для крупных ионов с малой плотностью заряда эффекты разрушения ими структуры воды и ее замены на ионный расплав соли в данном случае носят компенсационный характер с незначительным превалированием второго эффекта. Любопытно, что  $I_{\text{OH}}$  в такой системе мало меняется с ростом концентрации соли.

Соли с однозарядными ионами весьма схожи между собой за исключением нитрата натрия, в котором анион имеет ангулярное строение, асимметрию распределения заряда, поляризацию связей и высокую плотность заряда на атомах. Поэтому нитрит натрия из всех солей с однозарядным анионом наиболее эффективно «сшивает» структуру воды.

Таким образом, по высаливающей способности, мерой которой является величина константы Сеченова ( $K_{\text{сеч}}$ ), изученные соли располагаются в следующем ряду:  $\text{NaNO}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl} \sim \text{NaBr} > \text{NaClO}_4 > \text{KJ} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NH}_4\text{SCN}$ . Но в целом соли с однозарядными анионами за исключением фторида калия [4], а также первых четырех членов вышеуказанного ряда, проявляют слабый высаливающий эффект и для применения в практике экстракции органических веществ использоваться не могут. Поэтому лучше применять соли с двух- и трехзарядными анионами.

Полученные данные дополнительно подтверждают положение о том, что природа эффекта высаливания в первую очередь заключается в усилении структуры солевого раствора. Применение метода групповых инкрементов позволяет более глубоко интерпретировать природу солевых эффектов в водных растворах солей различной природы.



## Список использованных источников

1. General Principles and Strategies for Salting-Out Informed by the Hofmeister Series / A. M. Hyde [et al.] // *Organic Process Research & Development*. – 2017. – Vol. 21, № 9. – P. 1355–1370. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00197>
2. Применение высаливания для извлечения гидрофильных физиологически активных веществ из водных растворов для их дальнейшего хроматографического определения / С. М. Лещев [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 494–500. <http://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004>
3. Экстракция органических неэлектролитов н-гексаном из водных растворов гидрофосфата и ацетата калия / С. М. Лещев [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 149–155. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155>
4. Лещев, С. М. Константы распределения низших спиртов, ацетона и этилацетата в системах н-гексан–водные растворы неорганических солей и природа эффекта высаливания / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц // *Журн. физ. химии*. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1072–1076.
5. Столяров, Е. Е. Определение ряда местных анестетиков в биологических жидкостях при химико-токсикологических исследованиях / Е. Е. Столяров, Ю. И. Карпенко, Т. П. Малкова // *Суд.-мед. экспертиза*. – 2009. – № 3. – С. 24–27.
6. Leschev, S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances // *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances* / eds.: Y. Marcus, A. SenGupta. – New York: Marcel Dekker. – 2001. – Vol. 15. – P. 295–330.
7. Лещев, С. М. Влияние разветвлений углеводородного радикала органических неэлектролитов на их экстракцию из водных растворов / С. М. Лещев, В. М. Онищук // *Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология*. – 1989. – Т. 32, № 1. – С. 62–65.
8. Лещев, С. М. Возможности применения аддитивных методов расчета для описания и прогнозирования экстракции органических неэлектролитов циклического строения / С. М. Лещев, А. В. Зайдель, С. Ф. Фурс // *Вестник БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География*. – 2009. – № 2. – С. 20–25.
9. Лещев, С. М. Природа и количественная оценка эффектов внутримолекулярных взаимодействий в молекулах органических неэлектролитов–производных бензола / С. М. Лещев, А. В. Зайдель, В. С. Кондрев // *Вестник БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География*. – 2010. – № 2. – С. 22–26.
10. Лещев, С. М. Границы применимости правила аддитивности инкрементов энергии Гиббса функциональных групп для описания и прогнозирования распределения органических неэлектролитов между н-октаном и водой / С. М. Лещев // *Журн. физ. химии*. – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1765–1771.
11. Родникова, М. Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей / М. Н. Родникова // *Журн. физ. хим.* – 1993. – Т. 67, № 2. – С. 275–280.

## References

1. Hyde A. M., Zultanski S. L., Waldman J. H., Zhong Y. L., Shevlin M., Peng F. General Principles and Strategies for Salting-Out Informed by the Hofmeister Series. *Organic Process Research & Development*, 2017, vol. 21, no. 9, pp. 1355–1370. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00197>
2. Leshchev S. M., Mikhniuk O. N., Kryzhny K. D., Zayats M. F. The use of salting out for the extraction of hydrophilic biologically active substances from the aqueous solutions for their further chromatographic determination. *Analitika i kontrol' = Analytics and Control*, 2019, vol. 23, no. 4, pp. 494–500 (in Russian). <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.004>
3. Leshchev S. M., Mikhniuk O. N., Nemkevich A. V., Furs S. F. Extraction of organic nonelectrolytes with n-hexane from aqueous solutions of hydrogen phosphate and potassium acetate. *Vestsi Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 149–155 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-149-155>
4. Leshchev S. M., Zayats M. F. Distribution constants of lower alcohols, acetone, and ethyl acetate in n-hexane-aqueous solutions of inorganic salt systems and the nature of the salting-out effect. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 86, no. 6, pp. 965–968. <https://doi.org/10.1134/s0036024412060167>
5. Stolyarov E. E., Karpenko Yu. I., Malkova T. P. Determination of a number of local anesthetics in biological fluids during chemical toxicological studies. *Sudebno-medicinskaya ekspertiza = Forensic-medical ekspertiza*, 2009, no. 3, pp. 24–27 (in Russian).
6. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. Marcus Y., SenGupta A. K. (eds.). *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. New York, Marcel Dekker, 2001, vol. 15, p. 295–330.
7. Leshchev S. M., Onishchuk V. M. The effect of branched hydrocarbon radicals on organic non-electrolytes on their extraction from aqueous solutions. *Izvestiya vuzov SSSR. Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of the universities of the USSR. Chemistry and chemical technology], 1989, vol. 32, no. 1, pp. 62–65 (in Russian).
8. Leshchev S. M., Zaidzel A. V., Furs S. F. Possibilities of using additive calculation methods to describe and predict the extraction of organic non-electrolytes of a cyclic structure. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2, Chemistry. Biology. Geography], 2009, no. 2, pp. 20–25 (in Russian).

9. Leshchev S. M., Zaidzel A. V., Kondrev V. S. The nature and quantitative assessment of the effects of intramolecular interactions in molecules of organic non-electrolytes – benzene derivatives. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2, Chemistry. Biology. Geography], 2010, no. 2, pp. 22–26 (in Russian).

10. Leshchev S. M. The applicability limits of the Gibbs energy increment rule for functional groups to describe and predict the distribution of organic non-electrolytes between n-octane and water. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 76, no. 10, pp. 1765–1771 (in Russian).

11. Rodnikova M. N. Features of solvents with a spatial network of H-bonds. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1993, vol. 67, no. 2, pp. 275–280 (in Russian) of the Customs

### Информация об авторах

Ольга Николаевна Михнюк – главный эксперт таможенной лаборатории. Государственный институт повышения квалификации и переподготовки кадров таможенных органов Республики Беларусь (ул. Могилевская, 45/4, 220007, Минск, Республика Беларусь); аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com

Сергей Михайлович Лецев – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Петр Александрович Касьянчик – магистрант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petr.kasyanchik@mail.ru

### Information about the authors

Olga N. Mikhniuk – Chief expert of the Customs laboratory. State Institution of Advanced Training and Retraining of the Customs of the Republic of Belarus (45/4, Mogilevskaya Str., 220007, Minsk, Republic of Belarus). Postgraduate student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com

Sergei M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Petr A. Kasyanchik – Graduate student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petr.kasyanchik@mail.ru